

Thermosensitive stencil paper and method of producing the same

Patent Number: ☐ US6372332

Publication date: 2002-04-16

Inventor(s): NATORI YUJI (JP); ARAI FUMIAKI (JP); IWAOKA TAKEHIKO (JP); RIMOTO MASANORI (JP)

Applicant(s): RICOH KK (JP); TOHOKU RIKO KK (JP)

Requested Patent: ☐ JP11235885

Application Number: US19980204603 19981203

Priority Number(s): JP19970350024 19971204; JP19980343365 19981202

IPC Classification: B32B7/02

EC Classification: B41C1/14T, B41N1/24B

EC Classification: B41C1/14T; B41N1/24B

Equivalents: CN1231238

Abstract

A thermosensitive stencil paper having a thermoplastic resin film and a porous resin layer which is provided on the thermoplastic resin film by coating a porous resin layer formation coating liquid including a water-in-oil emulsion of a resin on the thermoplastic resin film and drying the coating liquid. In addition, the method of producing the above-mentioned thermosensitive stencil paper is also disclosed

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-235885

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 4 1 N 1/24	1 0 2	B 4 1 N 1/24 1 0 2
B 3 2 B 5/18	1 0 1	B 3 2 B 5/18 1 0 1
B 4 1 C 1/055	5 1 1	B 4 1 C 1/055 5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-343365	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月2日	(71) 出願人	000221937 東北リコー株式会社 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 番地の1
(31) 優先権主張番号	特願平9-350024	(72) 発明者	岩岡 武彦 神奈川県横浜市保土ヶ谷区境木本町35-9
(32) 優先日	平9(1997)12月4日	(72) 発明者	名取 裕二 宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3 -1 東北リコー株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布液が安定で、長時間に亘る塗布の間も塗布液がゲル化や分離することがなく、もって多孔性樹脂膜の品質（開口径、通気度等）が塗布の始めと終わりで変わらず安定した多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用マスターを提供すること及び感熱孔版印刷用マスターの製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に樹脂（好ましくはポリウレタン樹脂又はポリビニルブチラール）の油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液を塗布、乾燥することにより形成された多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に樹脂の油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液を塗布、乾燥することにより形成された多孔性樹脂膜を有することを特徴とする感熱孔版印刷用マスター。

【請求項2】 少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターにおいて、該油中水型乳濁液が乳化剤を用いて作られたことを特徴とする請求項1記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項3】 前記多孔性樹脂膜形成用塗布液が熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項4】 前記多孔性樹脂膜を構成する樹脂がポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項5】 前記多孔性樹脂膜を構成する樹脂がポリビニルブチラールであることを特徴とする請求項2記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項6】 前記多孔性樹脂膜の孔の表面の真円度換算の直径が $5\mu\text{m}$ 以上である孔の開口面積の合計が、全表面積の4%~80%の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項7】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用マスターのフィルム面を穿孔面積率が40%以上になるようにベタ画像を穿孔した時の該マスターの通気度が $1.0\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{秒}\sim 157\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{秒}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項8】 前記多孔性樹脂膜がフィラーを含むことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項9】 曲げ剛度が 5mN 以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項10】 前記油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液が、有機溶剤中に含有させたポリウレタン系樹脂と、活性水素含有多官能性化合物及び有機ポリイソシアネートを反応させて得られる微粒子とからなるポリウレタン系分散体を油中水型に乳化させたものであることを特徴とする請求項4記載の感熱孔版印刷用マスター。

【請求項11】 熱可塑性樹脂フィルムの片面に樹脂の油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液を塗布、乾燥することにより形成された多孔性樹脂膜を設けることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の感熱孔版印刷用マスターの製造方法。

【請求項12】 少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターの製造方法において、多孔性樹脂膜を構成する樹脂と乳化剤を、樹脂の良溶媒に溶解した液に、非溶媒を添加し、攪拌しな

がら乳化させた多孔性樹脂膜塗布液を熱可塑性フィルム上に塗布、乾燥させることにより、少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターを製造することを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の感熱孔版印刷用マスターの製造方法。

【請求項13】 少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターの製造方法において、多孔性樹脂膜を構成する樹脂を良溶媒に溶解した液に、乳化剤を含む樹脂の非溶媒を添加し、攪拌しながら乳化させた多孔性樹脂膜塗布液を熱可塑性フィルム上に塗布、乾燥させることにより、少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターを製造することを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の感熱孔版印刷用マスターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感熱孔版印刷用マスター及びその製造方法に係るものであり、詳しくは、熱可塑性樹脂フィルム上に多孔性樹脂膜を形成した感熱孔版印刷用マスター、及びその製造方法に係るものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂フィルム（以降単に「フィルム」ということがある）にインキ透過性支持体（以降単に「支持体」ということがある）としての多孔性薄葉紙などを接着剤で貼り合わせ、且つフィルム表面にサーマルヘッドとのスティックの防止のために、スティック防止層を設けた感熱孔版印刷用マスターが知られている。実際上は、多孔性薄葉紙として麻繊維、合成繊維、木材繊維を単独又は混抄したものにフィルムを接着剤で貼り合わせ、且つフィルム表面にスティック防止層を設けた感熱孔版印刷用マスターが広く用いられている。

【0003】しかし、こうした従来の感熱孔版印刷用マスターには、次のような問題点がある。

（1）繊維の重なった部分とフィルムが接する部分に接着剤が鳥の水かき状に集積し、その部分がサーマルヘッドによる穿孔が行われにくくなること、そしてその部分がインキの通過を妨げ、印刷白抜けが発生しやすくなること。

（2）繊維自体がインキの通過を妨げ、印刷むらが発生すること。

（3）繊維が高価であり、感熱孔版印刷用マスターが高価となること。

【0004】こうした点を解決すべく、幾つかの感熱孔版印刷用マスターが提案されている。例えば、特開平3-193445号公報には、繊維1デニール以下の極細繊維を用いた支持体が開示されている。これによれば前記（2）の問題点は解決されるが、（1）（3）の問題点は残されている。特開昭62-198459号公報には、フィルム上に実質的に閉じた形状の耐熱性樹脂パタ

ーンをグラビア、オフセット、フレキソ等の印刷法を用いて形成する方法が示されている。しかし、現状の印刷技術ではパターン線の幅が $50\mu\text{m}$ 以下の印刷が困難であり、たとえできたとしても生産性が悪く高価である。しかも、一般的には線幅が $30\mu\text{m}$ 以上では耐熱性樹脂がサーマルヘッドによる穿孔を妨げ、印刷むらが発生する。また、特開平3-240596号公報(東レ)には、水分散性ポリマーとコロイダルシリカのような微粒子の混合液をフィルム表面に塗布、乾燥し、多孔質層を形成することによって感熱孔版印刷用マスターを製造し、プリントゴッコ製版機〔理想科学工業(株)製〕を用いて製版し、EPSON、HG-4800インキ(インクジェット方式用)を用いて印刷する方法が開示されているが、この方法により得られる多孔質層は目(開口径)が細かく密で、印刷インキの通りが悪く、インクジェットに用いられるインキ(20°C での粘度が 0.1poise 以下)よりその粘度が極めて高い感熱孔版印刷用インキ(同 150poise 以上)では、印刷時に十分な濃度が得られず実用的でない。

【0005】もっとも、特開昭54-33117号公報には、支持体を用いない実質的にフィルムのみからなる印刷用マスターが開示されており、これによれば前記(1)(2)(3)の問題点は解決されるが、その一方で新たな問題を生じさせている。その一つは、フィルムが $10\mu\text{m}$ 以下の厚さの場合、その「コシ」(stiffness)が弱く、搬送が困難になることである。これの解決法として、特公平5-70595号公報では、印刷機の版胴周壁部にフィルムが切断されることなく長尺状のまま巻装され、印刷時には版胴の回転とともにフィルム全体も回転する考えが提案されている。しかし、この方法ではフィルム及び着排版ユニットが印刷時には版胴の回転とともに回転するため、回転モーメントが大きくなり、また重力中心の回転軸からの変位が大きくなり、これらの解決のために印刷機は重く、大きくしなければならない。他の一つは、フィルムが $5\mu\text{m}$ 以上の厚さの場合、その熱感度が小さくなり、サーマルヘッドによる穿孔が行われにくくなることである。

【0006】本発明者は先に熱可塑性フィルムの片面に多孔性樹脂膜を設けた感熱孔版マスターを提案した(特開平10-24667号公報)。この感熱孔版マスターは、従来から知られている支持体として多孔質薄葉紙を用いた感熱孔版マスターより鮮明な画質が得られるが、以下の問題があった。

(1) 従来方法(樹脂に対する親溶媒と貧溶媒の混合溶媒から樹脂を析出させて多孔性樹脂膜を得る方法)で多孔質樹脂膜(例えばブチラール樹脂膜)の開口面積を適正にし、優れた製品を得るためには、貧溶媒の添加量を多くする必要があり、その場合塗布液がゲル化及び分離しやすく不安定であり、液温及び親溶媒と貧溶媒の比を厳格に管理する必要があった。

(2) 従来方法では、親溶媒が蒸発し樹脂が析出するまでにある程度の時間がかかるため、塗布速度を遅くしなければ好適な多孔質樹脂膜を得る事が出来ず生産効率に問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の第一の目的は、塗布液が安定で長時間に亘る塗布の間も塗布液がゲル化や分離することがなく安定で、もって多孔性樹脂膜の品質(開口径、通気度等)が塗布の始めと終わりで変わらず安定した多孔性樹脂膜、すなわち感熱孔版印刷用マスターを提供すること及び感熱孔版印刷用マスターの製造方法を提供することである。第二の目的は、塗布速度が速くもって生産性の高い感熱孔版印刷用マスターの製造方法を提供することである。第三の目的は、多孔性樹脂膜に共通することであるが、腰が強く、穿孔感度が優れ、印刷ムラ(白抜け)が無く、裏汚れの少ない感熱孔版印刷用マスターを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(1)熱可塑性樹脂フィルムの片面に樹脂の油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液を塗布、乾燥することにより形成された多孔性樹脂膜を有することを特徴とする感熱孔版印刷用マスター、(2)少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターにおいて、該油中水型乳濁液が乳化剤を用いて作られたことを特徴とする上記(1)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(3)前記多孔性樹脂膜形成用塗布液が熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(4)前記多孔性樹脂膜を構成する樹脂がポリウレタン樹脂であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(5)前記多孔性樹脂膜を構成する樹脂がポリビニルブチラールであることを特徴とする上記(2)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(6)前記多孔性樹脂膜の孔の表面の真円度換算の直径が $5\mu\text{m}$ 以上である孔の開口面積の合計が、全表面積の $4\%\sim 80\%$ の範囲であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(7)熱可塑性樹脂フィルムの片面に多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用マスターのフィルム面を穿孔面積率が 40% 以上になるようにベタ画像を穿孔した時の該マスターの通気度が $1.0\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{秒}\sim 157\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{秒}$ であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(8)前記多孔性樹脂膜がフィラーを含むことを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載した感熱孔版印刷用マスター、(9)曲げ剛度が 5mN 以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載した感熱孔版印刷用マスター、(10)前記油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液が、有機溶剤中に含有させたポ

リウレタン系樹脂と、活性水素含有多官能性化合物及び有機ポリイソシアネートを反応させて得られる微粒子とからなるポリウレタン系分散体を油中水型に乳化させたものであることを特徴とする上記(4)に記載した感熱孔版印刷用マスター、(11)熱可塑性樹脂フィルムの片面に樹脂の油中水型乳濁液を主体とした多孔性樹脂膜形成用塗布液を塗布、乾燥することにより形成された多孔性樹脂膜を設けることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載した感熱孔版印刷用マスターの製造方法、(12)少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターの製造方法において、多孔性樹脂膜を構成する樹脂と乳化剤を、樹脂の良溶媒に溶解した液に、非溶媒を添加し、攪拌しながら乳化させた多孔性樹脂膜塗布液を熱可塑性フィルム上に塗布、乾燥させることにより、少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターを製造することを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載した感熱孔版印刷用マスターの製造方法、(13)少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターの製造方法において、多孔性樹脂膜を構成する樹脂を良溶媒に溶解した液に、乳化剤を含む樹脂の非溶媒を添加し、攪拌しながら乳化させた多孔性樹脂膜塗布液を熱可塑性フィルム上に塗布、乾燥させることにより、少なくとも熱可塑性樹脂フィルムと多孔性樹脂膜からなる感熱孔版印刷用マスターを製造することを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載した感熱孔版印刷用マスターの製造方法、が提供される。

【0009】すなわち、従来の良溶媒と貧溶媒の混合系を熱可塑性フィルム上に塗布し、乾燥工程で、良溶媒を先に蒸発させて樹脂成分を析出させ、次いで貧溶媒である水分を乾燥除去する方法では、塗布液が不安定であると共に、多孔性樹脂膜の孔径が不均一であったのが、本発明のごとくもともと乳化剤で安定化された油中水型乳濁液であれば、塗布液が安定である上に、その油中水型乳濁液の水滴が極めて均一な径となっているので、塗布、乾燥後の多孔性樹脂膜も極めて均一な径のものが得られることになるものと考えられる。

【0010】本発明は前記のような構成としたことから、前記目的を達成できるものとなる。すなわち、本発明によると、安定した塗布が可能であり且つ高速塗布が可能であって、高い生産性で感熱孔版印刷用マスターを得ることができる。その理由は、安定塗布については塗布液が長時間安定であるためであり、高速塗布については従来の(貧溶媒+良溶媒)の場合、(貧溶媒+良溶媒)がゆっくりと飛ぶ時に樹脂が析出し核を形成するが、これには長時間を要するのに対して、本発明では塗膜中の水粒子を蒸発させる時に通気孔ができるので、短時間で多孔質形成が可能であるためである。更に、本発明によると、従来の多孔性樹脂膜同様、腰が強く、穿孔

感度が優れ、印刷ムラ(白抜け)が無く、裏汚れの少ない感熱孔版印刷用マスターが得られる。多孔性樹脂膜を有しているためフィルム単体より剛度が増し(腰が強く)、和紙に比べ表面平滑性が高いために穿孔感度が優れ、印刷ムラ(白抜け)が無く、和紙に比べ開口径が小さいためインキの乗りが少なく、そのため裏汚れが少ない。また、本発明によると、従来通りベタを穿孔した時の通気度が $1.0\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \sim 157\text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ である感熱孔版印刷用マスターが得られる。また、従来同様曲げ剛度が5mN以上である感熱孔版印刷用マスターが得られる。なお、本発明においては、フィラーを添加させることによりインキの通りが少し良くなり、もって印刷濃度が高くなる。またカールも少なくなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、具体的に説明する。本発明の感熱孔版印刷用マスターは、熱可塑性樹脂フィルム的一方の面に樹脂を主体とした多孔性樹脂膜を有することを特徴とするものである。本発明で使用するW/Oエマルジョン樹脂としては、各種ポリマーのW/Oエマルジョンが使用できるが、アクリル系ポリマー、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリビニルブチラール系ポリマー、オレフィン系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アミド系ポリマー、スチレン系ポリマー及びこれらの変性物、共重合体のW/Oエマルジョンが好ましく使用出来る。中でも、ウレタン系ポリマー及びポリビニルブチラール系ポリマーのW/Oエマルジョンが特に好ましい。すなわち、樹脂としてはポリウレタン系及びポリビニルブチラール系ポリマーが好ましく、それらのなかでも特に、ポリウレタン系樹脂の油中水型乳濁液から形成した多孔性樹脂膜が好ましいし、またポリビニルブチラール樹脂の乳化剤添加による油中水型乳濁液から形成した多孔性樹脂膜が好ましい。

【0012】本発明で使用するポリウレタン系樹脂の油中水型乳濁液の1例としては、有機溶媒中に含有させたポリウレタン系樹脂(A)、活性水素含有多官能性化合物と有機ポリイソシアネートを反応して得られる不溶性の微粒子(B)、この(A)(B)の混合物からなるポリウレタン系分散体(C)を油中水型に乳化して得られる。ポリウレタン系分散体(C)中に含有する微粒子(B)は、官能基1個あたりの分子量が50以下の活性水素含有多官能性化合物と有機ポリイソシアネートを反応させて得られる微粒子であり、ポリウレタン系樹脂(A)の有機溶剤溶液には溶解しない。

【0013】本発明で使用するポリウレタン系樹脂(A)それ自体は、従来公知の製造方法により、ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤を反応させて容易に得る事が出来る。ポリオールとしては、末端基が水酸基であり分子量が300～4000のポリエチレ

ンアジベート、ポリエチレンプロピレンアジベート、ポリエチレンブチレンアジベート、ポリジエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンアジベート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、カーボネートポリオール、ポリプロピレングリコール等、及び上記ポリオール中に適量のポリオキシエチレン鎖を含有するものが挙げられる。これらのポリオールの中でも比較的硬い皮膜が得られるカーボネートポリオール等が好適である。

【0014】有機ポリイソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、イソホロンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、あるいはこれらの有機イソシアネートと低分子量ポリオールやポリアミンとを末端イソシアネートとなるように反応させたウレタンプレポリマー等も使用できる。

【0015】鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミド、トリメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミン、ヒドラジン等がある。

【0016】ポリウレタン系樹脂(A)の合成に使用される有機溶剤としては、後に油中水型に乳化するために水とある程度相互溶解性のある有機溶剤中で合成することが有利である。このような有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート等が使用できる。これらの有機溶剤中で水との相互溶解に限界の無いもの、あるいは溶解しないものは疎水性溶剤、あるいは親水性溶剤と混合して使用することが出来る。また、これらの有機溶剤は、沸点が120℃以下の乾燥速度の速いものが好ましい。

【0017】微粒子(B)は、官能基1個あたりの分子量が50以下の活性水素含有多官能性化合物と、前記有機ポリイソシアネートとを任意の比率、好ましくは両者

が当量に近い割合で混合し、0~150℃の温度で2~15時間反応させることにより得られる。官能基1個あたりの分子量が50以下の活性水素含有多官能性化合物としては、前記鎖伸調剤のほか、次の活性水素含有多官能性化合物も使用できる。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraミン、テトラメチレントetraミン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールが有用である。

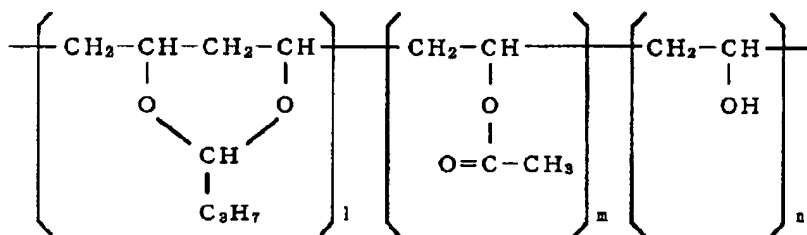
【0018】ポリウレタン系分散体(C)は、活性水素含有多官能性化合物と、有機ポリイソシアネートを反応させて得られた微粒子(B)をポリウレタン系樹脂溶液(A)に添加しても良いが、好ましくはポリウレタン系樹脂溶液(A)中で活性水素含有多官能性化合物と、有機ポリイソシアネートを反応させて微粒子を生成させた方が工程的に有利であり好ましい。微粒子(B)の粒子径は特に限定されないが、0.1~5μmが好ましい。また、微粒子(B)の含有量は、樹脂分としてポリウレタン系樹脂100重量部あたり微粒子30~300重量部が好ましい。

【0019】ポリウレタン系樹脂分散体(C)からポリウレタン系樹脂の油中水型乳濁液を調製するには、前記ポリウレタン系樹脂分散体(C)に、必要に応じて油中水型乳化剤を添加し、強力に攪拌しつつ、樹脂固形分100重量部当たり約50~800重量部の水を添加することにより得られる。乳化剤としては、従来公知の油中水型乳化剤が使用できるが、分子中にポリオキシエチレン鎖を有するポリウレタン系界面活性剤が好ましい。油中水型乳化剤の添加量は、ポリウレタン系樹脂溶液固形分100重量部当たり1~10重量部の割合で使用するのが好ましい。ポリウレタン系樹脂分散体(C)、及びポリウレタン系樹脂の油中水型乳濁液は、前記した方法で容易に製造できるが、ハイムレン(商品名)として大日精化工業(株)からも入手可能である。

【0020】多孔性樹脂膜を形成する樹脂は、基本的には、溶媒・非溶媒・乳化剤の組み合わせにより、いずれの熱可塑性樹脂も使用できるが、特に前記したポリウレタンの他に、ポリビニルブチラール(PVB)が優れた多孔性樹脂膜を形成することが見出された。本PVBは次の構造式を示し、ビニル結合の骨格にアセチル基、ブチラール基、ヒドロキシル基を含み、重合度、これらラジカル基の含有率の割合により、粘度、耐熱性、溶媒への溶解性などが大きく変わってくる。それ故、アセチル基、ブチル基、ヒドロキシル基の含有率組成と溶媒と非溶媒との適切な組み合わせを適宜選択する。

【0021】

【化1】



【0022】油中水型乳濁液は、親油性の強いHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) が4～8の乳化剤が有効であるが、水層にもHLBが8～20の親水性乳化剤を使うと、より安定で均一な油中水型乳濁液が得られる。また、高分子乳化剤の使用も、また、より安定で均一な油中水型乳濁液を得る方法の一つである。また、高分子化合物と低分子乳化剤の併用も、両者の性質を同時に発揮させることができ、安定な乳濁液を調製するのに有効である。

【0023】代表的乳化剤を以下に列記する。低分子乳化剤として、一般に知られている非イオン系では、ポリオキシエチレン及びその誘導体、ソルビタン誘導体、エーテル変性シリコンオイル、アニオン系では、スルホネート型、サルホネート型、ホスフェート型乳化剤などである。また、高分子乳化剤として、部分鹼化ポリビニルアルコール、アルキルハライド4級化ポリビニルピリジン、ポリ酢酸ビニル、ポリメタクリル酸メチル、アルブミン、スチレン・アクリル酸共重合、エチレン・アクリル酸共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有スチレン・マレイン酸エステル共重合体、メチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ(CMC)などである。

【0024】本発明に記載の乳化剤は、低分子乳化剤、及び高分子乳化剤共に有効である。これらの乳化剤の使用は、溶媒・非溶媒の一方に、又は両方に異なる乳化剤を溶解して利用される。乳化剤の決定に際して溶媒・非溶媒の組み合わせに適した乳化剤を、溶解性、HLB (親水親油バランス)などを考慮して実験的に選定する。

【0025】なお、本発明においては、多孔性樹脂膜形成用塗布液に顔料のようなフィラーを添加させることによりインキの通りが少し良くなり、もって印刷濃度が高くなる。またカールも少なくなる。更に、多孔性樹脂膜形成用塗布液には、必要に応じて架橋剤、帯電防止剤、スティック防止剤、湿潤剤、防腐剤、消泡剤などを添加することができる。

【0026】本発明の感熱孔版印刷用原紙は、熱可塑性フィルムと多孔性樹脂膜を有し、孔としては多孔性樹脂膜の表面における、真円換算時の直径が5μm以上である孔の開口面積の合計が全表面積中に占める割合(以下面積率と表示)は、4～80%であることが好ましい。4%未満の場合には、サーマルヘッドによる穿孔やインキの通過が阻害されやすくなる。一方80%超過の場合

は、インキの通過が多くなり裏汚れやにじみが発生する。多孔性樹脂の付着量は、2～30g/m²が好ましく、より好ましくは5～15g/m²である。30g/m²超過ではインキの通過を妨げて画質を悪くし、2g/m²未満では感熱孔版印刷用原紙の曲げ剛度が低くなり、印刷機内での搬送が困難になる。

【0027】また、多孔性樹脂膜のインキ転写量抑制効果は膜が厚いほど大きく、印刷時の紙へのインキ転写量は多孔性樹脂膜の厚みによって調節できる。多孔性樹脂膜の密度は、通常0.1g/cm³以上、1g/cm³以下で、望ましくは0.3g/cm³以上、0.7g/cm³以下である。密度が0.1g/cm³未満だと膜の強度が不足し、所望のコシが得られにくく、また膜自体も壊れやすい。

【0028】本発明における多孔性樹脂膜は、従来の感熱孔版印刷用マスター(特開平3-240596号公報)に見られるようなインクジェットに用いられる粘度の極めて低いインキを使用する多孔性支持体とは全く異なる構造を有するものである。多孔性樹脂膜は、インキの通過性の点から多孔性膜内において厚さ方向に貫通構造であるものが望ましい。

【0029】本発明の多孔性樹脂膜を有する感熱孔版印刷用マスターは、熱可塑性樹脂フィルムの片面に、樹脂の油中水型乳濁液に更に有機溶剤及び水を加え、適宜な粘度に調整した塗布液を、塗布乾燥し、必要により、もう一方の面にシリコン等のスティック防止層を設けることにより得られる。また、本発明の多孔性樹脂膜は、必要により他の架橋剤、顔料、帯電防止剤、消泡剤等を添加することも出来る。なお、この場合使用されるスティック防止剤としては、従来の感熱孔版印刷用マスターで一般に使用されているシリコン系離型剤、フッ素系離型剤、リン酸エステル系界面活性剤などが使用できる。

【0030】本発明に使用されるフィルムは従来、感熱孔版印刷用原紙に用いられているものが使用できるが、融解エネルギーが3～11cal/gのポリエステルフィルム(特開昭62-149496号公報)、結晶化度が30%以下のポリエステルフィルム(特開昭62-282983号公報)、ブチレンテレフタレート単位を50mol%以上含むポリエステルフィルム(特開平2-158391号公報)等の低エネルギーで穿孔可能なポリエステルフィルムが好ましい。フィルムの厚さは0.5～5μm、好ましくは1.0～3.5μmである。

0.5 μ m以下では薄すぎて樹脂の塗布が困難であり、5 μ mを超えるとサーマルヘッドでの穿孔が困難となる。

【0031】本発明によれば、コシは、曲げ剛度5mN以上（ローレンツエンスティプネススターによる）の感熱孔版印刷用のマスターが得られる。好ましくは、10～50mNの範囲である。曲げ剛度が5mN未満の場合、感熱孔版印刷用マスターの印刷機上での搬送が困難になることがある。一方、曲げ剛度があまりにも高くなると、印刷機のローラーにおいての柔軟性が欠けることとなり、曲面搬送性が悪くなって、実用に適さない。曲げ剛度の調整は、多孔性樹脂膜の付着量及びフィラーなどの添加によって行うことができる。因みに和紙+フィルムでは200mN、フィルム単体では1mNである。

【0032】本発明において感熱孔版印刷用マスターは、感熱孔版印刷用マスターの熱可塑性樹脂フィルム面がベタ画像穿孔され、穿孔面積がベタ画像に対して40%以上であるとき、通気度が1.0cm³/cm²・秒～157cm³/cm²・秒、望ましくは10cm³/cm²・秒～80cm³/cm²・秒の範囲である。通気度が1.0cm³/cm²・秒に満たない場合には印刷濃度が低く、十分な印刷濃度を得るために低粘度インキを用いれば、画像のにじみや印刷中に印刷ドラムの側面や巻装されているマスターの後端から印刷インキがしみ出す現象が発する。一方、通気度が157cm³/cm²・秒を超えた場合は印刷濃度が高くなりすぎ、裏汚れやにじみ等が発生する。すなわち、通気性は小さすぎても大きすぎても良好な印刷品質は得られない。

【0033】本発明における通気度は、前記したように、次のようにして測定される。得られた感熱孔版マスターのフィルム面をサーマルヘッド搭載孔版印刷機〔リポートVT3820（株）リコー製〕で10cm×10cmのベタチャートを用いて穿孔し製版する。このサンプルをpermeameter（通気度試験機、東洋精機製作所製）で通気度を測定する。なお、通気性の測定を多孔性樹脂膜単体で行わないのは、薄すぎて多孔性樹脂膜をピーリングできず、単体できないためである。

【0034】なお、ここでいう穿孔面積率とは、前記したように、感熱孔版印刷用マスターがサーマルヘッド、レーザー、フラツシュランプなどによりベタの製版を施されたときの感熱孔版印刷用マスターのフィルム面での貫通孔の合計面積が、ベタ部の全面積に占める割合のことである。穿孔面積の測定は、次の要領で行う。穿孔面を光学顕微鏡で100倍の拡大写真を撮影し、ついで複

写機〔（株）リコー製イマジオMF530〕で200倍に拡大コピーする。この拡大コピーにOHPフィルムを重ね開口部をマーキングする。マーキングしたOHPフィルムをスキャナー（300DPI・256階調）にて読み取り、“Adobe Photoshop 2.5 J”（Adobe System Incorporated製）で画像処理して2値化する。次いで、画像解析ソフト“NIH Image”にてマーキングした穿孔部の面積を測定し、面積率を算出する。

【0035】次に、感熱孔版印刷用原紙の製造法につき説明する。基本成分は、多孔性樹脂膜を形成する熱可塑性樹脂と該樹脂の溶媒、乳化剤、及び非溶媒より構成される。本発明の溶媒、非溶媒は、両者を混合したとき完全に2層に分離する関係にある。例えばMEKと水、酢酸エチルと水、トルエンと水などである。

【0036】次に、塗布液の作成につき記述する。多孔性樹脂膜を形成する、例えばPVBを攪拌しながら溶媒に溶解し、又は乳化剤を含む溶媒に溶解する。フィラーを添加する場合は、ボールミル、サンドミル、超音波分散機などの分散手段により均一な分散液を作成する。該PVB溶解液を攪拌しながら非溶媒又は乳化剤を含む非溶媒を滴下状に一定量添加して、粒径の揃った乳化状塗布液を作成する。本乳化は、乳化剤を使っているために比較的小さいエネルギーで行うことができる。乳化手段として、通常の攪拌分散機で均一な乳化液ができるのが特徴である。例えば少量的には、マグネチックスターラー、中規模的にはホモミキサー、大規模的にはプロベラ式攪拌機などが用いられる。

【0037】塗布液の塗布手段として、ブレードコーター、ワイヤバーコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、ダイコーターなどを用いて熱可塑性フィルムに均一に塗布し、熱風、赤外線などの手段で乾燥する。低沸点系溶媒を用いた塗布液の場合は、できるだけ密封系で塗布することが好ましく、ダイコーターなどが最適である。熱可塑性フィルムは、高温に曝すと熱収縮が発生するため、これを防ぐために60℃以下で乾燥することが重要である。

【0038】

【実施例】次に、本発明の感熱孔版印刷用マスターについて、実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す部はいずれも重量基準である。

【0039】

実施例1～3

ポリカーボネート系ポリウレタン分散液（固形分23%）	100部
〔大日精化工業（株）社製 試作品 X-550-1〕	
トルエン	22部
イソプロピルアルコール	37部
水	115部

帯電防止剤〔第一工業製薬（株）製DSKエレノンNo.19M〕 0.7部

トルエンとイソプロピルアルコールの混合溶剤にポリカーボネート系ポリウレタン分散液を添加し、攪拌して均一溶液にする。次いで、攪拌しながら水、帯電防止剤の混合液を少しずつ滴下し、均一になるまで攪拌して、油中水型ポリウレタン系樹脂乳濁液を得た。この液は1週間以上放置しても安定であった。

【0040】上記、油中水型ポリウレタン系樹脂乳濁液を液温25℃に保温し、スリットダイコーター、長さ4.5mのドライヤー（1.5m×3ゾーン）を用いて、厚さ2.0μm、150℃における熱収縮率42%の共重合ポリエステルフィルムに、表2に示す塗布速度、及び乾燥温度で塗布し、付着量7.0g/m²の多孔性樹脂膜を形成した。次いで、多孔性樹脂膜の反対面に上記と同様の帯電防止剤とシリコンオイルからなるスティック防止液をワイヤーバーで塗布し50℃で乾燥

して、付着量0.04g/m²のスティック防止層を形成して感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0041】

【表1】

実施例	塗布速度	乾燥温度		
		1ゾーン	2ゾーン	3ゾーン
実施例1	10m/分	60℃	60℃	60℃
実施例2	20m/分	70℃	70℃	60℃
実施例3	30m/分	80℃	80℃	60℃

評価結果を表4に示す。

【0042】

実施例4～6

ポリカーボネート系ポリウレタン分散液（固形分23%） 100部

〔大日精化工業（株）社製 試作品 X-550-2〕

トルエン 22部

イソプロピルアルコール 37部

顔料（フィラー） 2.3部

〔水澤化学工業（株）製 セピオライトSP〕

水 130部

帯電防止剤〔第一工業製薬（株）製DSKエレノンNo.19M〕 0.7部

トルエンとイソプロピルアルコール及びセピオライトSPを混合し、ボールミルで5時間分散し、顔料分散液を調製した。この顔料分散液に、攪拌しながらポリカーボネート系ポリウレタン分散液を添加し、攪拌して均一分散液にした。次いで、この分散液に、水、上記と同じ帯電防止剤の混合液を少しずつ滴下し、均一になるまで攪拌して、油中水型ポリウレタン系樹脂乳濁液を得た。この液は1週間以上放置しても安定であった。

【0043】上記、油中水型ポリウレタン系樹脂乳濁液を液温25℃に保温し、スリットダイコーター、長さ4.5mのドライヤー（1.5m×3ゾーン）を用いて、実施例1と同じ厚さ2.0μm、100℃における熱収縮率42%の共重合ポリエステルフィルムに、表3に示す塗布速度、及び乾燥温度で塗布し、付着量8.0g/m²の多孔性樹脂膜を形成した。次いで、多孔性樹脂膜の反対面に帯電防止剤とシリコンオイルからなる

スティック防止液をワイヤーバーで塗布し50℃で乾燥して、付着量0.04g/m²のスティック防止層を形成して感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0044】

【表2】

実施例	塗布速度	乾燥温度		
		1ゾーン	2ゾーン	3ゾーン
実施例4	10m/分	60℃	60℃	60℃
実施例5	20m/分	70℃	70℃	60℃
実施例6	30m/分	80℃	80℃	60℃

評価結果を表4に示す。

【0045】

比較例1

アクリル系ポリマー水中油型エマルジョン（固形分50%） 100部

〔アクリルポリマー組成：メチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸（55／42／3重量%）〕

数珠状シリカ（固形分20%） 100部

（スノーテックスUP 日産化学工業社製）

水 33部

アクリル系ポリマーエマルジョンに攪拌しながら数珠状シリカ、水を加え均一に分散し、多孔性樹脂膜形成用塗

布液とした。この塗布液を実施例1で用いたのと同じフィルムにワイヤーバーコーターを用い、塗布速度、乾燥

温度は実施例5と同条件とし、付着量 8 g/m^2 の多孔性樹脂膜を設けた。次いで、実施例1と同様にしてスティック防止層を設けて感熱孔版印刷用マスターを得た。

比較例2～4

ポリビニルブチラルの15%メタノール溶液	100部
メタノール	56部
実施例4～6のセピオライトSP	15部
帯電防止剤	0.5部
水	12部

ポリビニルブチラルの15%メタノール溶液に攪拌しながらメタノール、セピオライトの30%メタノール分散液を順次加え、均一な分散液とした。次いで、帯電防止剤と水の混合液を攪拌しながら滴下し、多孔性樹脂膜形成用塗布液を調製した。この塗布液は攪拌中は均一な液であるが、攪拌を停止すると2～3分で樹脂と水が分離した。この多孔性樹脂膜形成用塗布液を攪拌しながらダイヘッドへ供給し、表4に示すように実施例1と全く同様にして、付着量 7.0 g/m^2 の多孔性樹脂膜及びスティック防止層を設け感熱孔版印刷用マスターを得た。

【0047】

【表3】

比較例	塗布速度	乾燥温度		
		1ゾーン	2ゾーン	3ゾーン
比較例2	10m/分	60℃	60℃	60℃
比較例3	20m/分	70℃	70℃	60℃
比較例4	30m/分	80℃	80℃	60℃

評価結果を表4に示す。

【0048】比較例5

実施例1で使用したのと同じフィルムと坪量 11 g/m^2 の和紙（麻繊維60%、ポリエステル繊維40%）を接着剤（塩素化ポリプロピレン、付着量 0.5 g/m^2 ）で貼り合わせ、フィルム面にスティック防止剤を塗布して感熱孔版印刷用マスターを得た。評価結果を表4に示す。

【0049】（評価）以上得られた感熱孔版印刷用マスターについて、塗布液安定性、通気度、曲げ剛度（コシの強さ）、印刷濃度、印刷白抜け、裏汚れ、面積率を

評価結果を表4に示す。

【0046】

（株）リコー製孔版印刷装置、プリポートVT3820及びインキ（20℃での粘度： $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）を用いて試験し、下記の基準で評価した。それらの結果を表4に示す。

【0050】（1）塗布液安定性

塗布液をガラスビンに入れ目視で液の分離状態を観察する。24時間以内は分離しないものを○、30分以内は分離しないものを△、5分以下で分離するものを×とした。

（2）通気度

プリポート VT 3820〔（株）リコー製〕で $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ のベタ部のチャートを読み込ませ、同ベタ部と対応する穿孔を行った感熱孔版印刷用マスターを試料として、permeameter〔通気性試験器（株）東洋精機製作所製品〕にて測定する。

（3）曲げ剛度

Lorentzen & Wettre 社製 Stiffness Tester（ステイフネス テスター）で測定する。（該テスターは紙等の被測定物をくわえ一定角度曲げた時に発生する反発力を測定するものである。）

（4）印刷濃度

ベタ部の画像濃度をdensitometerにて測定する。

（5）印刷白抜け（印刷ムラ）

印刷面を肉眼で観察し、印刷白抜けがほとんど無いものを○、白抜けがやや有るが実用上支障の無いものを△、白抜けが多いものを×で示す。

（6）裏汚れ

印刷物を肉眼で観察し、裏汚れの無いものを○、裏汚れがやや有るが実用上支障の無いものを△、裏汚れが多いものを×で示す。

【0051】

【表4】

		塗布液 安定性	通気度 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$)	曲げ剛度 (mN)	印刷濃度	印刷 白抜け	裏汚れ
実 施 例	1	○	32	16	1.03	○	○
	2	○	31	15	1.02	○	○
	3	○	31	16	1.02	○	○
	4	○	30	17	1.04	○	○
	5	○	29	18	1.05	○	○
	6	○	29	17	1.03	○	○
比 較 例	1	○	0.05	11	* 1	* 1	○
	2	×	34	15	1.03	△	○
	3	×	8	16	0.75	×	○
	4	×	0.06	17	0.30	×	○
	5	○	220	130	1.12	△	×

* 1 : インキが通過せず評価不可

【0052】

実施例7

PVB (積水化学工業社製 BH-S) 2.5部
 低分子乳化剤 (東邦化学工業社製 GF185) 0.2部
 溶媒 (酢酸エチル) 28.8部

上記処方量に従って、BH-S、GF185を撹拌しながら酢酸エチルに均一溶解する。該溶液を撹拌しながら非溶媒である水17.5部を滴状に添加して乳化液を作り、塗布液とする。該塗布液は、非常に安定で一昼夜放置しても液分離もなく均一な乳化液を維持した。該塗布液を厚さ2.0 μm の熱可塑性フィルムの上にワイヤー

バー手段により均一塗布し50℃の熱風で4分間乾燥して、孔径の揃った多孔膜を得た。更に、実施例1と同様にして、スティック防止層を熱可塑性フィルムの裏面に設けた。本製品を評価した結果を表5に示す。

【0053】

実施例8

PVB (積水化学工業社製 BH-S) 2.5部
 溶媒 (酢酸エチル) 28.8部

上記処方量に従って、酢酸エチル溶媒を撹拌しながらBH-Sに溶解し、該溶液を撹拌しながらメチルセルロース0.5%水溶液を滴状に2.5部添加して塗布液とする。該乳化液は、一昼夜放置しても液分離がなく安定であった。次に、厚さ2.0 μm の熱可塑性フィルム上に

均一に塗工し、50℃の熱風で4分間乾燥して孔径の揃った多孔膜を得た。更に、実施例1と同様にしてスティック防止層を熱可塑性フィルムの裏面に設けた。性能評価した結果を表5に示す。

【0054】

実施例9

PVB (積水化学工業社製 BH-S) 2.5部
 高分子乳化剤
 (ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル352) 0.25部
 溶媒 (酢酸エチル) 28.8部

上記処方量に従って、BH-S、ジョンクリル352を酢酸エチル中に均一溶解する。該溶液を撹拌しながら、鹼化度88.0%ポリビニルアルコール (クラレ社製 ポパール205) の0.5%水溶液を滴状に2.0部添加

して均一で、しかも長時間放置しても安定な乳化液を作成した。該乳化液を2.0 μm の熱可塑性フィルムの上に均一塗工し、50℃の熱風で4分間乾燥して上記実施例7、8と同様に孔径の揃った均一な多孔膜を得た。更

に、実施例1と同様にしてスティック防止層を熱可塑性フィルムに設けた。性能評価した結果を表5に示す。

【0055】

実施例10

PVB（積水化学工業社製 #4000-1）

2.5部

メチルアルコール

28.8部

高分子乳化剤

（ジョンソンポリマー社製 ジョンクリル352）

0.5部

上記処方量に従って、#4000-1、ジョンクリル352をメチルアルコールに溶解分散する。該混合物を撹拌しながら、GF185を0.1%含む脂肪族飽和炭化水素（エクソン化学社製 アイソパーG）15部を滴下状に添加して均一な乳化液を作成する。該乳化液を2.

0 μ mの可塑性フィルムに均一塗工し、50℃の熱風で4分間乾燥して孔径の揃った均一多孔膜を得た。更に、実施例1と同様にしてスティック防止層を熱可塑性フィルムの裏面に設けた。性能評価した結果を表5に示す。

【0056】

比較例6

PVB（積水化学工業社製 BH-S）

2.5部

溶媒（酢酸エチル）

28.8部

上記処方量に従って、BH-Sを酢酸エチルに溶解した樹脂液を撹拌しながら、水12部を滴状に添加して分散液を作成した。この液は一時間で液分離が発生し、不安定な液であった。該分散液を2.0 μ mの熱可塑性フィルムに均一に塗工し、50℃の熱風で4分間乾燥した。孔径が揃いの多孔膜を得た。更に、実施例1と同様にしてスティック防止層を熱可塑性フィルムの裏面に設けた。性能評価した結果を表5に示す。

示す面積率を求めた。それらの結果を表5に示す。

（7）面積率

各孔径を真円に換算した時の直径が5 μ m以上である孔の開口面積の合計の多孔性樹脂膜全表面積の割合であり、1000倍で撮影した電子顕微鏡の表面写真の孔部をLA-5550（ビアス社製）を用いて画像処理し、各孔径を真円換算して求める。

【0058】

【表5】

【0057】（評価）以上得られた感熱孔版印刷用マスターについて、すでに記載した評価項目に加え、以下に

実施例	塗布液 安定性	面積率 (%)	曲げ剛度 (mN)	印刷品質 白抜け	裏汚れ
実施例7	○	52	23	○	○
実施例8	○	56	28	○	○
実施例9	○	58	24	○	○
実施例10	○	45	22	○	○
比較例6	×	30	20	△	×

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、感熱孔版印刷用マスターの塗布液が長時間安定で、塗布の最初から最後まで一定の品質を有する感熱孔版印刷用マスターが得られ、従来より高速に塗布することができることにより生産効率が

高い感熱孔版印刷用マスターの製造方法が得られる。また、従来通りの品質を有する感熱孔版印刷用マスターが得られ、腰が強く、穿孔感度が高く、印刷ムラ（白抜け）がなく、裏汚れの少ない感熱孔版印刷用マスターが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 利元 正則

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 新井 文明

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内